

541.64 : 547.538.7

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНОВ
НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИЭТИНИЛДИФЕНИЛА
И 4,4'-ДИЭТИНИЛДИФЕНИЛОКСИДА**

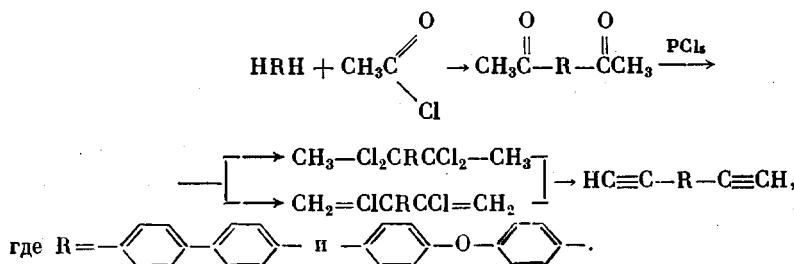
*Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Слонимский Г. Л.,
Аскадский А. А., Толчинский Ю. И., Соколова Е. Б.,
Шебанова М. П., Коршак В. В.*

Проведен синтез полифениленов из 4,4'-диэтинилдифенила, 4,4'-диэтинилдифенилоксида и их смеси с фенилацетиленом. Изучено влияние строения полифенилена на его механическую прочность. Показано, что увеличение прочности полимера достигается введением «шарнирной» простой эфирной связи между ароматическими ядрами и практически не сопровождается изменением термо- и теплостойкости.

Получаемые реакцией полициклотримеризации полифенилены на основе этинильных производных бензола [1, 2] или диацетиlena [3, 4] обладают невысокой прочностью.

Можно было предположить, что увеличение расстояния между центрами ветвления, а также введение между ними гибких фрагментов приведет к повышению прочности. Однако при этом важно было сохранить ароматичность строения полимера, как необходимое условие его высокой термостойкости. В этой связи было интересно осуществить синтез полифениленов на основе 4,4'-диэтинилдифенила и 4,4'-диэтинилдифенилоксида.

Исходные диэтинильные мономеры синтезированы ацетилированием дифенила и дифенилоксида хлористым ацетилем, последующим хлорированием пятихлористым фосфором, дегидрохлорированием смеси ди- и тетрахлоридов амидом натрия в жидком амиаке по известной методике [5]



Полученный 4,4'-диэтинилдифенил (ДЭДФ) имел т. пл. 166—168° (лит. данные 166—166,5° [5]). Найдено, %: C 95,03; H 4,93. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. Вычислено, %: C 95,5; H 4,95. Синтезированный 4,4'-диэтинилдифенилоксид (ДЭДФО) имел т. пл. 76—77° (лит. данные 77—77,5° [3]). Найдено, %: C 87,47; H 4,08. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$. Вычислено, %: C 87,98; H 4,58.

Строение полученных соединений подтверждено также методом ПМР. В спектре ПМР ДЭДФо протоны этинильной группы и *пара*-замещенного бензольного кольца проявляются узкой синглетной линией при $\delta=2,95$ м.д. и АВ-квадруплетом при $\delta_{\text{H}_A}=6,89$ и $\delta_{\text{H}_B}=7,45$ м.д. ($J_{\text{H}_A-\text{H}_B}=8,5$ Гц) соответственно.

В спектре ПМР ДЭДФ протоны этинильной группы и фенильного кольца проявляются узкими синглетными сигналами при $\delta=3,05$ и 7,51 м.д. соответственно.

Отношение интегральных интенсивностей сигналов этинильной группы и протонов замещенного бензольного кольца и в спектрах ДЭДФО и ДЭДФ хорошо согласуется с предложенным строением.

На ИК-спектре ДЭДФ колебания группы $\text{C}=\text{C}$ — проявляются в области 2100 см^{-1} и $=\text{C}-\text{H}$ — в области 3300 см^{-1} , а на ИК-спектре ДЭДФО имеется еще и полоса 1250 см^{-1} , характерная для эфирной связи.

Молекулярные массы обоих диэтинильных мономеров, определенные масс-спектрометрическим анализом, соответствовали расчетным данным (ДЭДФ — 202, ДЭДФО — 218).

Исходные диэтинильные соединения были подвергнуты полициклотримеризации и сополициклотримеризации с фенилацетиленом (ФА) в присутствии каталитической системы $3\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{TiCl}_4$ по методике [1].

Условия опытов и полученные результаты представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1—4.

Таблица 1

Влияние соотношения ди- и моноэтинильных мономеров на некоторые свойства полифениленов

Мольное соотношение диэтинильное соединение : ФА	Выход, %	Растворимость в бензоле *	Ненасыщенность (отношение этинильных групп к фенильным) **	Элементный состав, %		M ***
				С	Н	
Полимеры на основе ДЭДФ + ФА						
1 : 0	57	н.р	1 : 10	80,35	5,56	—
1 : 1,50	49	ч.р	1 : 12	92,51	5,43	—
1 : 1,75	76	ч.р	1 : 12	92,46	5,43	—
1 : 2,00	51	р	1 : 13	92,65	5,53	1210
Полимеры на основе ДЭДФО + ФА						
1 : 0	70	н.р	1 : 30	73,99	4,55	—
1 : 1,00	89	ч.р	1 : 32	—	—	—
1 : 1,50	82	р	1 : 34	88,90	4,73	1830
1 : 2,00	78	р	1 : 52	—	—	—
1 : 3,00	68	р	1 : 140	90,12	5,27	1480

* н.р — нерастворим, ч.р — частично растворим, р — растворим.

** ИК-спектроскопически.

*** Эбулиоскопически в бензоле.

Из табл. 1 видно, что по мере увеличения доли ФА в смеси исходных мономеров растворимость полифениленов возрастает, а ненасыщенность уменьшается, элементный состав приближается к расчетному вследствие улучшения условий удаления остатков катализатора. Выход продукта реакции колеблется от 50 до 90%, при этом он в целом несколько выше для полимеров на основе ДЭДФО. С увеличением доли ФА уменьшается молекулярная масса полимера.

Сополимеры из ДЭДФО и ФА обладают хорошей растворимостью при мольном соотношении 1 : 1,5 так же, как и сополимеры *n*-диэтилбензола (ДЭБ) и ФА при том же мольном соотношении, в то время как полная растворимость сополимера из ДЭДФ и ФА достигается при мольном соотношении этих мономеров 1 : 2.

В ИК-спектрах полифениленов имеются полосы поглощения 840 и 880 см^{-1} , характерные для 1,2,4- и 1,3,5-замещенных бензола, полоса 3300 см^{-1} , свойственная этинильным группам на концах цепи, полоса при 3030 см^{-1} , присущая фенильным ядрам. При этом в процессе реакции интенсивность последних двух полос изменяется во взаимнопротивоположных направлениях: интенсивность полосы 3030 см^{-1} возрастает, а интенсивность полосы 3300 см^{-1} уменьшается по мере увеличения доли ФА в мономерах; в ИК-спектре сополимеров возрастает интенсивность полос 700 и 760 см^{-1} , а интенсивность полосы 1250 см^{-1} , характерной для простой эфирной связи, уменьшается.

По данным ПМР-спектроскопии в процессе реакции происходит уменьшение интенсивности сигналов при 2,95 и 3,05 м.д. и увеличение ширины мультиплета в области 7–8 м.д.

В процессе реакции таким образом происходит увеличение ароматичности продукта за счет расхода этинильных групп.

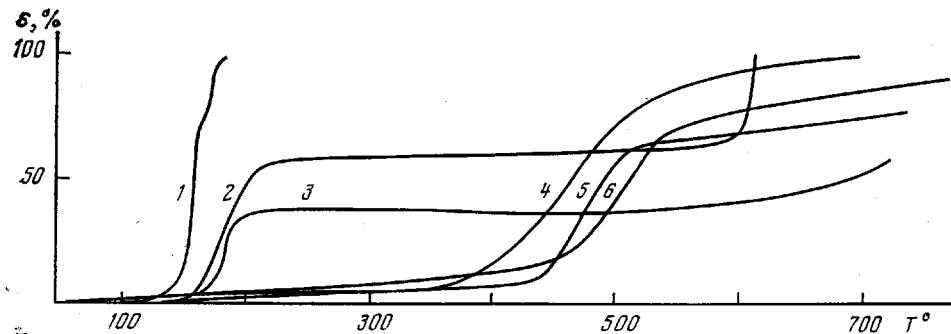
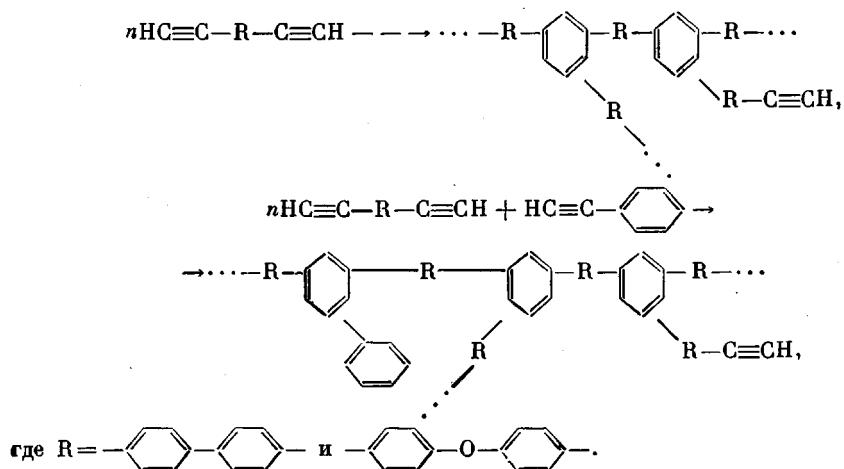


Рис. 1. Термомеханические кривые полифениленов на основе:
 1 — ДЭДФО и ФА (мольное отношение 1 : 1,5); 2 — ДЭБ и ФА (1 : 1,5); 3 — ДЭДФ и ФА (1 : 1,5); 4 — ДЭБ; 5 — ДЭДФ; 6 — ДЭДФО

На основании данных табл. 1, ИК- и ПМР-спектроскопии процессы поли- и сополициклотримеризации биароматических диацетиленов с ФА можно представить в виде следующих схем реакций:



По своему характеру реакция поли- и сополициклогидротримеризации рассмотренных диацетиленовых соединений не отличается от соответствующих реакций для ДЭБ, рассмотренных нами ранее [1, 2].

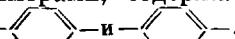
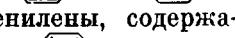
Из рис. 1 видно, что полифенилены из одних только диэтильных соединений, ДЭДФ или ДЭДФО, представляют собой спицые полимеры, которые подвергаются при нагревании медленной деформации и только при температурах выше 450° вследствие деструкции начинают значительно деформироваться.

Термомеханические кривые сополимеров имеют ярко выраженную область размягчения при 140–200° — относительная деформация в этих областях резко возрастает. Это увеличение происходит тем сильнее, чем больше доля ФА в смеси исходных мономеров.

Полифенилены, полученные на основе ДЭДФО и ФА, обладают большей относительной деформацией, чем их аналоги на основе ДЭДФ и ФА, т. е. первые имеют большую текучесть при нагревании в области темпера-

туры размягчения. Так полифенилен на основе ДЭДФО и ФА имеет 100%-ную деформацию при мольном соотношении исходных мономеров 1 : 1,5, в то время как полифенилены из ДЭДФ и ФА при этом же соотношении имеют деформацию 38%, а полимеры из ДЭБ и ФА – 50% [2].

Поскольку сополимеры имеют не одинаковую ненасыщенность и, следовательно, различную термореактивность при средних мольных соотношениях компонентов (1 : 1,5), гибкость фрагмента между этинильными группами оказывает влияние на повышение текучести полимера.

Введение «шарнирного» атома кислорода между фенильными ядрами приводит к улучшению формуемости полимера и лучшей монолитизации образца по сравнению с полимерами, содержащими звенья  и .

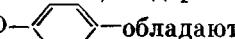
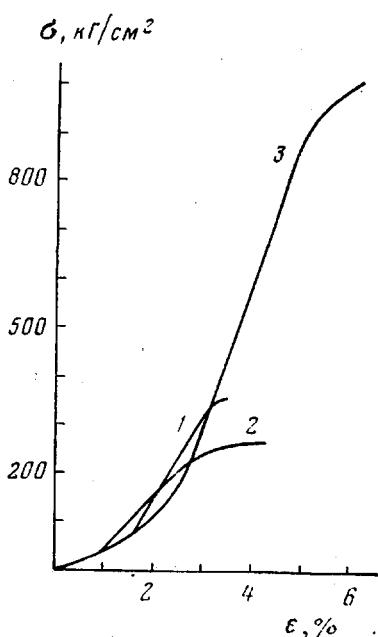
В результате полифенилены, содержащие звенья  обладают большим модулем упругости E и высокой прочностью (рис. 2). Так модуль упругости полифенилена из ДЭДФО и ФА (мольное соотношение 1 : 1,5) $E = 2,68 \cdot 10^4 \text{ кГ/см}^2$, для аналогичного полифенилена из ДЭБ и ФА $E = 1,7 \cdot 10^4 \text{ кГ/см}^2$ и полимера из ДЭДФ и ФА $E = 0,96 \cdot 10^4 \text{ кГ/см}^2$; предел прочности при сжатии, соответственно, равен 1000, 350 и 250 кГ/см^2 . Полимер на основе ДЭДФО и ФА обладает по сравнению с полифениленами на основе ДЭБ и ФА, а также ДЭДФ и ФА большей деформацией без разрушения (6% для первого, 3% для второго и 4% для третьего полимера).

Рис. 2. Кривые сжатия полифениленов на основе ФА (1,5 моля) и дистинильных соединений (1 моль): 1 – ДЭБ, 2 – ДЭДФ, 3 – ДЭДФО

Для оценки влияния химического строения полимера на теплостойкость были определены области механической работоспособности для образцов сополимеров ДЭБ с ФА и ДЭДФО с ФА (мольное соотношение 1 : 1,5). Известно [6], что введение атома кислорода приводит к снижению теплостойкости. Из рис. 3 видно, что кривая, ограничивающая область работоспособности для сополимера ДЭБ и ФА, на 15–20° выше во всем интервале механических напряжений, чем соответствующая кривая для полимера из ДЭДФО и ФА. Температура размягчения образца из ДЭБ и ФА 240° и образца полимера из ДЭДФО и ФА – 200°. Однако, как видно из рис. 3, образец на основе ДЭБ не выдерживает больших напряжений при комнатной температуре, в связи с чем его область работоспособности будет весьма ограниченной. Напротив, для образца на основе полимера из ДЭДФО и ФА, выдерживающего гораздо большее напряжение при комнатной температуре, область работоспособности по напряжениям будет существенно выше. Таким образом введение «шарнирного» атома кислорода приводит к весьма значительному улучшению механических свойств полимера.

На рис. 4 изображены интегральные кривые ТГА и дифференциальные кривые газовыделения синтезированных в настоящей работе полимеров, а также для сравнения приведена кривая ТГА полифенилена на основе ДЭБ [7–9].

Как видно из сравнения кривых ТГА, для всех исследованных полимеров в интервале температур 150–450° характерны потери веса порядка 3–5%. Область интенсивных потерь веса для полимеров I–III наход-



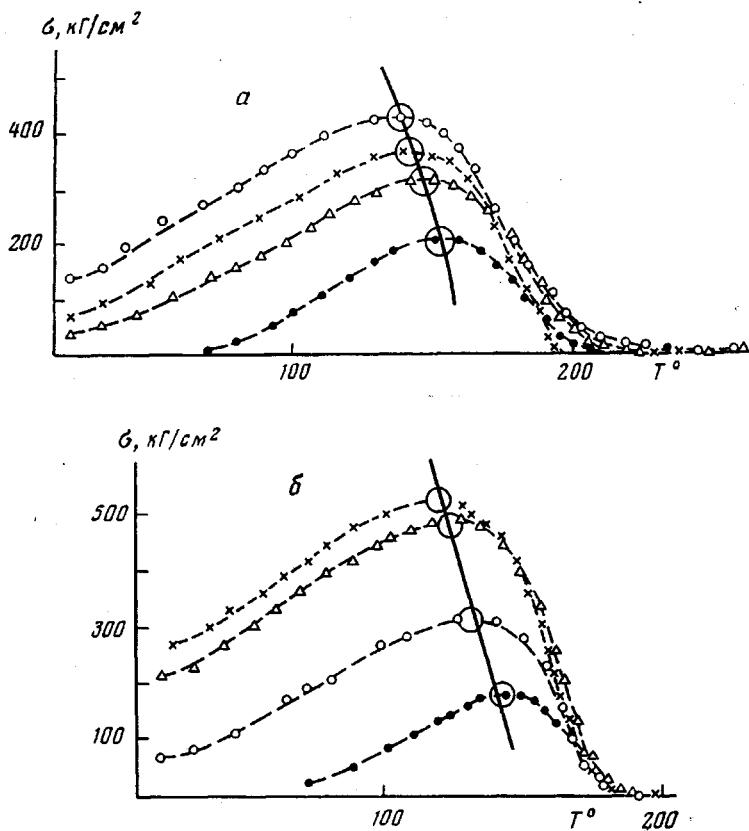


Рис. 3. Область работоспособности сополимерных полифениленов на основе ФА (1,5 моля) и диэтильных соединений (1 моль): а – ДЭБ, б – ДЭДФО

дится в интервале температур 450–600°, для полимера IV характерно монотонное убывание веса.

Процесс термической деструкции полимеров I–III сопровождается выделением H₂, CH₄, C₆H₆ и CO. Интенсивное выделение водорода начинается при 450–470° и достигает максимальной скорости при 730–750°.

Как показано в работах [7–9], образование водорода связано с разрывом связей Ph–Ph и Ph–O–Ph, приводящим по механизму радикального замещения к образованию конденсированных ароматических структур. С этим же процессом связано выделение незначительных количеств бензола (табл. 2).

Выделение метана, связанное в основном с распадом ароматических ядер, начинается при 380–420°, достигает максимальной скорости при 520 и 720° и заканчивается при 800–850°.

Таблица 2
Количество летучих продуктов деструкции до 900°

Полимер на основе	Формула структурного звена полимера	Количество летучих, моль/осново-моль			
		H ₂	CH ₄	CO	C ₆ H ₆
ДЭДФ	(C ₆ H ₅) ₆ (C ₆ H ₃) ₂	4,82	0,42	0,50	0,02
ДЭДФ + ФА – (1 : 1,5)	(C ₆ H ₅) ₆ (C ₆ H ₄) ₆ (C ₆ H ₃) ₄	8,82	0,68	0,45	–
ДЭДФО	(C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄) ₃ (C ₆ H ₃) ₂	3,59	0,15	1,50	0,01

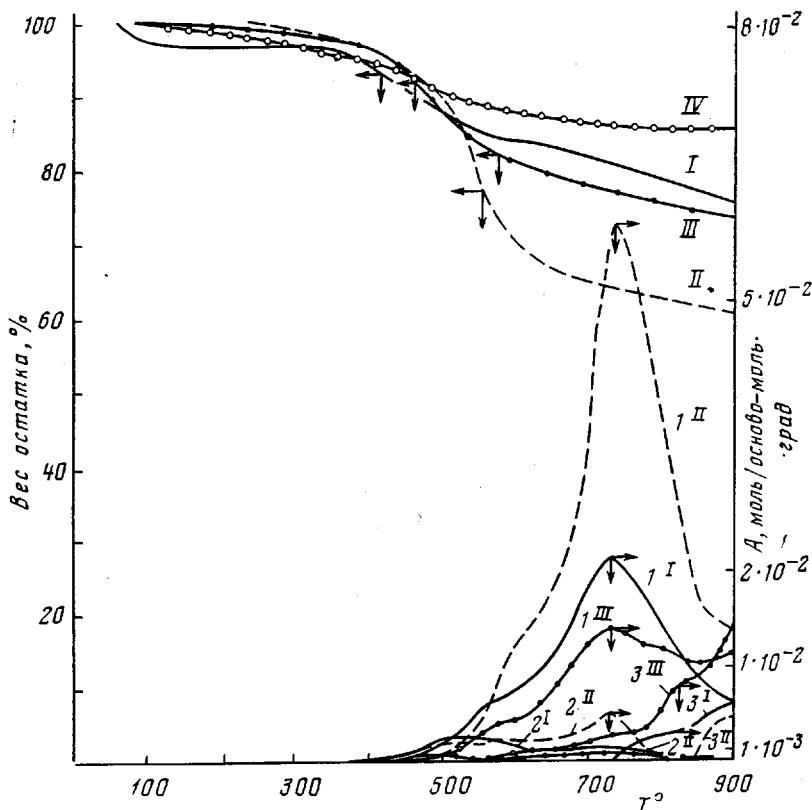


Рис. 4. Интегральные кривые ТГА полифениленов на основе ДЭДФ (I),
ДЭДФ и ФА (II), ДЭДФО (III), ДЭБ (IV) и дифференциальные кривые
газовыделения A: 1^I-1^{IV} – H₂, 2^I-2^{IV} – CH₄, 3^I-3^{IV} – CO

Образование CO наблюдается во всех исследованных полимерах. Наличие корреляции между величинами зольных остатков в элементном анализе исходных полимеров и количеством выделяющегося CO дает основание для предположения о том, что выделение окиси углерода связано с взаимодействием полимеров с остатком катализатора, представляющего собой окислы титана.

В случае полимера на основе ДЭДФО добавляется вклад CO, образующегося при распаде феноксидных фрагментов.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что простое удлинение ароматического фрагмента между центрами ветвления не приводит к улучшению прочности полимера. Последнее достигается введением «шарнирного» атома кислорода между ароматическими ядрами. Повышение прочности сополимера на основе ДЭДФО и ФА сопровождается незначительным понижением его тепло- и термостойкости.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., Б14, 886, 1972.
2. К. Душек, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А19, 1368, 1977.
3. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., Б19, 493, 1977.

4. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, С. Б. Алаев, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, 1645.
5. И. Л. Котляровский, М. С. Шварцберг, В. Н. Андреевский, Б. Г. Круглов, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1963, 2034.
6. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1963, стр. 144.
7. G. F. L. Ehlers, K. R. Fisch, W. R. Powell, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2931, 1969.
8. A. Factor, J. Polymer Sci., 7, A-1, 363, 1969.
9. A. Davis, Macromolec. Chem., 132, 23, 1970.

**SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF POLYPHENYLENES
ON THE BASIS OF 4,4'-DIETHYNYLIDIPHENYL
AND 4,4'-DIETHYNYLPHENYL OXIDE**

*Sergeyev V. A., Chernomordik Yu. A., Slonimskii G. L., Askadskii A. A.,
Tolchinskii Yu. I., Sokolova Ye. B., Shebanova M. P., Korshak V. V.*

Summary

The polyphenylenes have been synthesized from 4,4'-diethynylidiphenyl, 4,4'-diethynylphenyl oxide and their mixture with phenylacetylene. The influence of the structure of polyphenylene on its mechanical strength has been studied. It has been shown that enhancing of the strength of the polymer is attained by introducing of the «hinge» ether bond between aromatic rings and practically is not accompanied by the change of thermal and heat stability.
